

W1338-02

PRODUCTION OF FINE ZINC OXIDE PARTICLES

Patent number: JP7232919
Publication date: 1995-09-05
Inventor: TAKEDA MITSUO; others: 01
Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Classification:
- international: C01G9/02; C09K3/00
- european:
Application number: JP19940023989 19940222
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7232919

PURPOSE: To obtain fine zinc oxide particles whose particle diameter, particle shape, flocculated state and surface state have highly been controlled by heating a mixture of zinc (compd.) with a carboxyl group-contg. compd. and alcohol.

CONSTITUTION: A mixture is prep'd. by mixing 0.1-95wt.% (expressed in terms of ZnO) zinc (compd.) with 0.5-50 times (mol) as much carboxyl group-contg. compd. as Zn atoms and 1-100 times (mol) as much alcohol as Zn atoms or further adding a compd. contg. at least one kind of atomic group selected from among carboxyl, amino and amido groups, an imido bond, imido and ureido groups, a ureirene bond, isocyanato and urethane groups, etc., by the number of ≥ 1 in one molecule. The carboxyl group-contg. compd. is based on satd. fatty acid having ≤ 200 deg.C b.p. under atmospheric pressure. The mixture is heated to ≥ 100 deg.C to obtain the objective fine zinc oxide particles having 0.005-10μm average particle diameter of primary particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-232919

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 9/02

B

C 0 9 K 3/00

1 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平6-23989

(22)出願日 平成6年(1994)2月22日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 武田 光生

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 松田 立人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛微粒子の製法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、粒子径、粒子形状、表面状態等が制御され、しかも分散・凝集の程度が制御された酸化亜鉛微粒子の生産性の高い安価な製法である。

【構成】 本発明の酸化亜鉛微粒子の製法は、亜鉛又はその化合物、カルボキシル基含有化合物及びアルコールからなる混合物を、加熱することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛又はその化合物、カルボキシル基含有化合物及びアルコールからなる混合物を、加熱することを特徴とする酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項2】 亜鉛又はその化合物とカルボキシル基含有化合物とからなる混合物を、加熱されたアルコール含有溶液に添加することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項3】 亜鉛又はその化合物とカルボキル基含有化合物とからなる混合物を、60℃以上の温度に維持されたアルコール含有溶液に添加した後、加熱することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項4】 得られる酸化亜鉛微粒子の一次粒子の平均粒子径が、0.005~10μmの範囲である請求項1~3のいずれか1項に記載の酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項5】 亜鉛又はその化合物が、酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を主成分とするものであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項6】 カルボキシル基含有化合物が、常圧下の沸点が200℃以下の飽和脂肪酸を主成分とするものであることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛微粒子の製法。

【請求項7】 亜鉛又はその化合物、カルボキシル基含有化合物及びアルコールからなる混合物に、さらに分子中にカルボキシル基、アミノ基、アミド基、イミド結合、イミド基、ウレトイド基、ウレイレン結合、イソシアナト基、ウレタン基、ウレタン結合、エステル結合、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子団を1個又は2個以上含む化合物を共存させることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゴム用加硫促進助剤、各種塗料、印刷インキ、絵の具、ガラス、触媒、医薬品、顔料、フェライト等の原料又は添加剤として用いられ、また電子写真感光体、印刷材料、製版材料、紫外線遮蔽材料、紫外線吸収材料、ガスセンサー等に利用できる酸化亜鉛微粒子の製法に関する。さらに、可視域に於て透光性が高くかつ紫外線に対する吸収能の高いいわゆる透明・紫外線吸収剤として、コーティング剤原料、塗料・樹脂添加剤等に有用な酸化亜鉛微粒子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より酸化亜鉛微粒子いわゆる亜鉛華は、(1)亜鉛蒸気を気相酸化する方法(フランス法、アメリカ法)、あるいは(2)水溶液中で亜鉛塩とアル

カリ金属炭酸塩とを反応させ水洗、乾燥を経て炭酸亜鉛粉末を得た後空気中で熱分解する方法により製造されている。(1)の方法で得られる酸化亜鉛は粒子径がサブミクロンといわれているが製造過程で強固に2次凝集しているため、塗料や樹脂に分散させるに当たり、多大な機械的労力を必要とするばかりか均質な分散状態のものが得られない。また(2)の方法は、(1)の方法に比べて粒子径(1次粒子径)が0.1μm以下と微細なものが得られるが、1次粒子同士の凝集力が強く、微細な粒子径に基づく効果が充分に得られない。ましてやこれらの方法によって、1次粒子の粒子径、粒子形状、表面状態及び分散・凝集状態等のモルフォルジーが、使用目的にかなったかたちで厳密に制御された酸化亜鉛微粒子を得ることはできないのが現状である。

【0003】 近年、耐候性及び耐熱性に優れかつ可視域における透明性に優れた紫外線を吸収し得る材料、いわゆる透明・紫外線吸収剤として、実質的に粒子径が0.1μm以下の酸化亜鉛微粒子の開発が望まれている。該微粒子の製法としては、(3)亜鉛蒸気を気相酸化する方法の他に、(4)亜鉛塩のアルカリ水溶液による加水分解法(特開平4-164813号公報、特開平4-357114号公報等)、亜鉛の酸性塩と酢酸アンモニウムの混合溶液及び硫化水素を出発原料とし、オートクレーブ処理を経て得られた硫化亜鉛をさらに酸化処理する方法(特開平2-311314号公報)等の湿式法が提案されている。(3)の方法で得られた微粒子は前述の如く強固に2次凝集した粉末であり、紫外線吸収能の付与あるいは耐候性改良等の目的で、繊維、板、フィルム等のプラスチック成形体又は塗料等に配合させても、透明性の良好なものが得られない。またガラス、プラスチックフィルム等に紫外線吸収能を付与する目的で、該粉末を適当な溶媒に分散させ必要に応じてバインダー樹脂を混合させたものをコーティング剤としてこれらの透明基材に塗布しても、透明性、均質性等に於いて不十分な膜しか得られないという問題がある。一方、(4)の方法は製造工程が複雑であるばかりかそのために得られる超微粒子は高価と成らざるを得ない。このように微粒子としての機能及び特徴を充分発揮し得、しかも汎用性の高い酸化亜鉛微粒子の製法は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上述した問題に鑑み銳意検討を重ねた結果、新規で且つ生産性の高い酸化亜鉛微粒子の製法を見いだした。すなわち本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、亜鉛又はその化合物、カルボキシル基含有化合物及びアルコールからなる混合物を加熱することにより、粒子径、粒子形状、表面状態等が制御され、しかも分散・凝集の程度が制御された酸化亜鉛微粒子の生産性の高い製法を提供することを目的とする。さらに本発明の目的は、透明性等の優れた微粒子としての機能及び特徴を

使用上充分に発揮し得る酸化亜鉛微粒子の工業的製法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る酸化亜鉛微粒子の製法は、亜鉛又はその化合物、カルボキシル基含有化合物及びアルコールからなる混合物を加熱することを特徴とするものである。また本発明の製法によって製造される酸化亜鉛微粒子は、粒子径が任意の範囲で制御され且つ形状や分散状態が自在に制御された酸化亜鉛微粒子であることを特徴とするものである。

【0006】以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】本発明で言う酸化亜鉛微粒子は、亜鉛原子と酸素原子を必須成分とし ZnO として 60 重量%以上含むものであり、六方晶（ウルツ鉱型構造）、立方晶（食塩型構造）、立方晶面心構造いずれかの X 線回折パターンを示すものを意味する。従って、上述した範囲内であれば、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属等の亜鉛以外の金属元素が原子又はイオンとして酸化亜鉛結晶と複合化している微粒子、亜鉛以外の金属元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、炭酸塩等の無機化合物が酸化亜鉛結晶中に固溶している微粒子、シリカカップリング剤、アルミニカップリング剤等のカップリング剤又はオルガノシロキサン、キレート化合物等の有機金属化合物が、酸化亜鉛結晶の表面に結合又は表面に被覆層を形成してなる微粒子、ハロゲン元素、硫酸根、硝酸根等の無機酸、又は脂肪酸、アルコール、アミン等の有機化合物が、微粒子内部及び/又は表面に含有されている粒子等も含まれる。

【0008】本発明の製法で得られる酸化亜鉛微粒子の大きさは、特に限定されないが、得られる微粒子の 1 次粒子の平均粒子径が $0.005 \sim 10 \mu m$ 、特に、1 次粒子の平均粒子径が $0.005 \sim 0.1 \mu m$ の範囲に制御されかつ分散性に優れる酸化亜鉛微粒子が、従来にない簡易なプロセスで製造し得る。

【0009】また本発明の製法で得られる酸化亜鉛微粒子は、酸化亜鉛換算で 1 ~ 80 重量% の範囲で含有される酸化亜鉛微粒子分散体として得られる。該分散体に於ける酸化亜鉛微粒子の存在状態としては、(a) 該微粒子の 1 次粒子が、2 次凝集することなく高分散した状態、(b) 該微粒子の 1 次粒子の一部又は全部が、2 次凝集した状態、(c) 該微粒子の 1 次粒子の分散含有した異種粒子が、分散した状態等が例示され、これらは全て本発明でいう酸化亜鉛微粒子分散体に包含される。

【0010】本発明の原料に使用する亜鉛又はその化合物としては、亜鉛又は亜鉛原子を含有する化合物であれば何等限定されないが、なかでも、金属亜鉛（亜鉛末）、酸化亜鉛（亜鉛華等）、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、乳酸亜鉛、酒石酸亜鉛及びナフテン酸亜鉛が、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛等の原料を使用す

る従来製法で必須とされた脱塩工程を不要とする点で好ましい。さらに、金属亜鉛（亜鉛末）、酸化亜鉛（亜鉛華）、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛及び酢酸亜鉛は、安価で取扱いが容易な点で特に好ましい。

【0011】本発明の原料に使用するカルボキシル基含有化合物としては、分子内にカルボキシル基を少なくとも 1 個含有する化合物を全て包含するものであり、該化合物の具体例としては、辛酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸（飽和モノカルボン酸）、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸（不飽和モノカルボン酸）、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、 β 、 β -ジメチルグタル酸等の飽和多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和多価カルボン酸などの鎖式カルボン酸類、シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和カルボン酸類、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等の不飽和多価カルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水酢酸、無水マレイン酸、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、 α -クロロ安息香酸、 α -ニトロ安息香酸、アントラニル酸、 p -アミノ安息香酸、アニス酸（ p -メトキシ安息香酸）、トルイル酸、乳酸、サリチル酸（ α -ヒドロキシ安息香酸）など分子中にカルボキシル基以外のヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子等の官能基又は原子団を有する化合物、アクリル酸ホモポリマー、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等重合体原料として上記不飽和カルボン酸を少なくとも 1 構成要素とする重合体等が例示される。

【0012】また、カルボキシル基含有化合物としては、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛等の亜鉛カルボン酸塩などのカルボキシル基含有亜鉛化合物も含まれ、該亜鉛化合物を使用する場合は、原料として必ずしも前記カルボキシル基含有化合物を別途添加する必要はない。

【0013】本発明において原料として用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 n -ブタノール、 t -ブチルアルコール、ステアリルアルコール等の脂肪族 1 価アルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等の脂肪族不飽和 1 価アルコール、シクロペニタノール、シクロヘキサノール等の脂環式 1 価アルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルボノール等の芳香族 1 価アルコール、フルフリルアルコール等の複素環式 1 価アルコール等の 1 価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオ

ール、1, 5-ベンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタリルアルコール等の芳香環を有する脂肪族グリコール類、シクロベンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール等の脂環式グリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール等のグリコール類、及びエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテル及びモノエステル、ヒドロキノン、レゾルシン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール及びこれらのモノエーテル及びモノエステル、グリセリン等の3価アルコール及びこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテル、ジエステル等のアルコール類等の化合物を、単独で使用しても良く、又は2種類以上を併用してもよい。

【0014】本発明は、前記の亜鉛又はその化合物と、前記のカルボキシル基含有化合物と、前記のアルコールとからなる混合物(m)を加熱することを特徴とするものである。前記の亜鉛又はその化合物は、前記のカルボキシル基含有化合物と前記のアルコールとに混合して得られた混合物(m)中で加熱することにより、X線回折学的に結晶性の酸化亜鉛に転換され、同時に酸化亜鉛微粒子を含む分散体が得られる。そのとき前記亜鉛又はその化合物、前記カルボキシル基含有化合物及び前記アルコールの3成分のうち1つでも欠けると、酸化亜鉛結晶の析出反応は起こらず、酸化亜鉛微粒子分散体は得られない。

【0015】また亜鉛又はその化合物が、X線回折学的に結晶性の酸化亜鉛に転換される過程において、1つ又は複数の酸化亜鉛前駆体を経る場合がある。例えば亜鉛又はその化合物に、酸化亜鉛等を使用した場合が挙げられる。該酸化亜鉛前駆体としては、酸化亜鉛以外の少なくとも亜鉛原子を含むイオン又は化合物の状態を意味し、例えば亜鉛(水和物)イオン(Zn^{2+})、亜鉛の多核水酸化物イオン、亜鉛のアセチルアセトン等の β -ジカルボニル化合物又は乳酸、エチレングリコール、エタノールアミン等のようにキレート形成能のある化合物により上記イオンの一部又は全部がキレート化された状態や、(塩基性)酢酸亜鉛、(塩基性)サリチル酸亜鉛、(塩基性)乳酸亜鉛等の(塩基性)カルボン酸塩等として存在する場合等が挙げられる。該前駆体としてその一部又は全部が、カルボキシル基含有化合物及び/又はアルコールとの錯塩等複合組成物として存在する場合も含まれる。

【0016】また混合物(m)中の亜鉛又はその化合物が酸化亜鉛微粒子に変換される過程において、混合物(m)中に存在せしめたカルボキシル基含有化合物は、変化しないか、あるいは該化合物の一部又は全部が、混合物(m)中のアルコールの一部又は全部と、エステル化反応を起こし、エステル化合物を生成する。

【0017】混合物(m)は、前記の亜鉛又はその化合物と、前記のカルボキシル基含有化合物と、前記アルコールの3成分を必須成分として混合されて得られるものであればよく、必要に応じて、該3成分以外の成分、例えば水、ケトン類、エステル類、(シクロ)バラフィン類、エーテル類、芳香族化合物等の有機溶剤、後述する添加剤等の成分あるいは亜鉛以外の金属成分、例えば金属の酢酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩や金属アルコキシド等の有機金属アルコキシド等を含んでいてもよい。これら水及び有機溶剤は、通常溶媒成分として含有される。

【0018】前記の3成分相互の存在状態及び各成分の混合物(m)中における存在形態は、特に限定されない。例えば、亜鉛又はその化合物の存在状態について例示すれば、アルコール及び/又は前記水及び有機溶剤などを溶媒成分として、亜鉛又はその化合物が、そのまま溶解した状態、前記酸化亜鉛前駆体に変化して溶解した状態又はコロイド状、乳化状もしくは懸濁状に分散した状態等である。

【0019】従って、混合物(m)の状態は特に限定されず、例えば、液状であってもあるいはノル状、乳化物状、懸濁物状であっても何等問題はない。

【0020】混合物(m)を調製するうえでの原料組成は、特に限定されないが、混合物(m)の原料として使用する亜鉛又はその化合物の量は、混合物(m)の全量に対して、 ZnO 換算で0.1~95重量%の範囲であり且つ、混合物(m)の原料として使用するカルボキシル基含有化合物の量が、混合物(m)の原料として使用する亜鉛又はその化合物に於ける Zn 原子に対するモル比で表して、0.5~50倍モルの範囲であることが、経済性、酸化亜鉛微粒子の生成し易さ等の点で好ましく、通常この範囲で行われる。

【0021】混合物(m)は、上述した範囲に於いて、各成分が混合されて調製される。その調製法は特に限定されない。

【0022】特に1次粒子の平均粒子径が0.005~1.0 μm の範囲で制御された酸化亜鉛微粒子の分散体を得るためには、前記亜鉛又はその化合物とカルボキシル基含有化合物とからなる混合物(n)を、アルコール含有溶液に加熱下に添加して混合物(m)を調製することが、実用的な生産性で得られる点で好ましい。

【0023】このときの調製方法について、以下に述べる。

【0024】混合物(n)の添加方法としては、例え

ば、混合物 (n) を一挙に添加混合する方法、あるいは混合物 (n) をアルコール含有溶液上又は溶液中に滴下することにより混合する方法、あるいは混合物 (n) を噴霧する方法等が採用し得る。

【0025】また、混合物 (n) の添加混合は、常圧、加圧又は減圧いずれで行ってもよいが、製造コスト的に常圧で行うことが好ましい。添加混合を常圧下で行う場合には、粒子径、形状等に於いて均一性に富み、しかも分散・凝集状態の制御された酸化亜鉛微粒子分散体を得たいときには、添加混合中にアルコール含有溶液を60℃以上の温度、特に60℃以上300℃以下に維持しておくことが好ましい。添加混合する際のアルコール含有溶液の温度が60℃未満では、添加混合中又は添加混合後に混合物 (m) の粘度が急激に高まり、ゲル状になることがある。このような場合、攪拌が不能になり均一な混合が達成されないと、あるいは次の工程すなわち加熱を行う際に伝熱が不十分となって温度分布ができる等の問題を誘発し、結晶性、粒子径、粒子形状等に於いて均一な酸化亜鉛微粒子が得られ難いばかりか凝集体しか得られない。このような問題は、混合物 (m) に於ける亜鉛濃度とも関連し亜鉛濃度が高い場合ほど起こり易い。従って、これらの最適温度の下限温度は、系の圧力に応じて異なり、減圧下あるいは加圧下で行う場合は、圧力に応じてアルコール性溶媒の温度を適宜選択する必要がある。凝集した酸化亜鉛微粒子の分散体を得たい場合はこの限りでない。上述の如く、アルコール含有溶液を加熱しながら混合物 (n) を添加した場合等に、混合物 (m) 中のカルボキシル基含有化合物の一部及び/又はアルコールの一部が蒸発に依って系外に留去されることがあるが、このようにして得られたものも混合物 (m) に含まれる。

【0026】混合物 (n) を調製するうえでの原料組成は、特に限定されないが、混合物 (n) の原料として使用する亜鉛又はその化合物の量は、混合物 (n) の全量に対して、ZnO換算で1～90重量%の範囲でありかつ、混合物 (n) の原料として使用するカルボキシル基含有化合物の量が亜鉛又はその化合物に於けるZn原子に対するモル比で表して0.5～50倍モルの範囲であることが好ましい。

【0027】上記の如くして調製された混合物 (n) をアルコール含有溶液に添加混合することにより、混合物 (m) が得られる。

【0028】混合物 (n) を添加混合する際、混合物 (n) については、室温下又は加熱された状態のいずれでも構わない。また、添加混合する際、アルコール含有溶液は均一な混合を得る目的で、攪拌されていることが特に好ましい。

【0029】またこのときアルコール含有溶液に含有せしめるアルコールの含有量は、特に限定されないが、加熱時の酸化亜鉛微粒子生成反応を短時間で行わせる為に

は、アルコールの、混合物 (m) に含有される亜鉛又はその化合物に由来するZn原子に対するモル比で表して1～100倍モルの範囲が好ましい。また、アルコールのアルコール含有溶液に於ける濃度は、通常、該溶液総量に対して5～100重量%の範囲である。

【0030】上述のごとくして得られた混合物 (m) を、加熱することにより、酸化亜鉛微粒子を含む分散体が収率よく得られるものである。

【0031】該加熱温度は特に限定されず、結晶性の酸化亜鉛が析出する温度以上で行うことは勿論であるが、最終的に得ようとする酸化亜鉛微粒子の粒子径、形状、分散・凝集状態等のモルフォルジーに応じて、一義的に決まるものではなく、混合物 (m) の初期組成及び上記した種々のパラメータを含めた総合的な観点で、加熱温度及び加熱時間を選択する必要がある。特に1次粒子の平均粒子径が0.005～10μmの範囲で制御された酸化亜鉛微粒子の分散体を、実用的な生産性で得るためには、100℃以上、特に100℃以上300℃以下の加熱温度で行うことが好ましい。

【0032】この場合、例えば、混合物 (n) を、100℃以上の温度に保持されたアルコール含有溶液に添加混合することにより混合物 (m) を得たときは、そのままの温度を維持してもよく、あるいは所定温度に昇温又は降温した後、加熱処理してもよい。また、混合物 (n) を、100℃未満の温度でアルコールに添加混合することにより混合物 (m) を得たときは、100℃以上の温度に昇温した後、加熱処理すればよい。混合物 (m) の加熱温度を100℃以上とすることは、酸化亜鉛微粒子を得るために、過剰又は不要となる成分の蒸発除去の速度・量を含めた反応系の組成制御を厳密に行い易く、そのために得られる微粒子の粒子径等の制御を行い易い利点がある。

【0033】また前記分散体を得るための加熱過程に於いて、上記成分以外の成分すなわちアルコール、加熱により生成する前記エステル化合物又は必要に応じて混合物中に存在せしめた溶媒成分の一部又は全部を蒸発除去しても構わない。

【0034】また加熱時間については、特に限定されないが、反応を完結させるために、通常0.1時間～30時間程度が好ましいものである。

【0035】また、混合物 (m) 中に、水を存在せしめた場合は、加熱する過程に於いて、酸化亜鉛微粒子に変換される為には、好ましくは分散体に於ける遊離の水濃度が5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下になるまで留去を行うことが好ましい。その理由は、該水濃度がこの範囲を越えると、前記分散体中に含有されるアルコール等他の成分の種類によっては、酸化亜鉛微粒子の結晶性が低くなり酸化亜鉛としての機能が十分発揮されない場合がある為である。

【0036】また生成した酸化亜鉛微粒子分散体中に於

ける（最終）組成として、前記カルボキシル基含有化合物の量は、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モル以下とすることが好ましい。その理由は、0.5倍モルを越える場合には、酸化亜鉛微粒子の結晶性が低くなり酸化亜鉛としての機能が十分発揮されない場合がある為である。従って、混合物（m）中に存在せしめたカルボキシル基含有化合物量が、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モルを越える場合には、加熱する過程で、少なくとも過剰分を留去する必要がある。勿論上記比率が0.5倍モル以下であっても、加熱する過程で留去を行っても構わない。

【0037】さらに、最終的に得られる酸化亜鉛微粒子の1次粒子の粒子径、粒子形状、分散状態若しくは高次状態及び／又は微粒子表面の極性若しくは組成の制御等を行う目的で、特定の添加剤を、加熱する過程に於いて共存させることも可能である。該添加剤の添加時期は特に限定されず、混合物（m）又は混合物（n）を調製する過程又は加熱処理の過程、いずれでもよく、目的及び添加剤の種類に応じて適宜選択される。例えば酸化亜鉛の結晶が析出する直前又は直後に添加すると、添加剤効果が十分発揮され易く好ましい場合が多い。

【0038】特に、1次粒子の粒子径、粒子形状に於いて均一性に富む酸化亜鉛微粒子を得るためにには、分子中にカルボキシル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、アミド結合、イミド基、イミド結合、ウレア結合、ウレイン結合、イソシアナト基、スルホン酸基、硫酸基、リノ酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基、エポキシ基、ウレタン基、ウレタン結合、エステル結合の群から選ばれる少なくとも1種の原子団を1個または2個以上含む化合物、および／または亜鉛イオンに多座配位することによってキレート化合物を形成するいわゆるキレート剤（多座配位子）を添加剤として、加熱処理する際に共存させることが好ましい。

【0039】該添加剤としては、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の長鎖の飽和脂肪酸を始めとする前記したカルボキシル基含有化合物およびこれらのエステル化合物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン等の1級、2級、3級アミノ基を有するアルコール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩、6-アミノカプロン酸、N、N-ビス（オクチルアミノエチル）グリシン、p-アミノ安息香酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸、アミノ（ジ）カルボン酸及びこれらのエステルまたは無水物、2-ヒドロキシビリジン、ビリジン-2,6-ジカルボン酸等のビリジン誘導体、オクタデシルアミン、ステアリルアミン等の脂肪族アミン等のアミノ基含有化合物；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、

ミド、ベンズアミド、オキサミド、オキサミン酸等のアミド類；スクシンイミド、フタルイミド等の酸イミド、イミノ（ジ）酢酸等のイミノ（ジ）カルボン酸、イミノエーテル等のイミノ基含有化合物；バラバニ酸、アロキサン、パルビツル酸、ジアルル酸等のジカルボン酸ウレア、オキサル酸、マロヌル酸等のウレア酸、尿酸等のジウレア、ウラシル等のβ-アルデヒド酸ウレア、5-メチルヒダントイン等のα-オキシ酸ウレア等のウレア基含有化合物および誘導体；カルバミン酸エチル等のウレタン化合物およびこれらのN-ニトロソ化物、N-クロルアセチル化物等の誘導体；トリレンジイソシアナート、ジイソシアニルジフェニルメタン、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソシアナト基含有化合物；1,2-エポキシシクロヘキセン、1,8-シネオール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル類、グリセロールトリグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等のポリグルシジルエーテル類、アジピン酸ジグリシジルエステル等の脂肪族および芳香族ジグリシジルエステル類等の他、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ基を官能基として有するオリゴマー類などのエポキシ基を含有する化合物；メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等の各種カップリング剤およびこれらの部分加水分解物；上記したカップリング剤以外の、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、テトラエトキシチタン、テトラブロトキシチタン、ジエチルジエトキシチタン、テトラブロトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラブロトキシジルコニウム、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブロトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、トリエトキシボラン、トリ-*n*-ブロチルボラート、トリ

11

エトキシガリウム、トリー-*n*-ブトキシガリウム、ジエトキシストロンチウム、ヘキサエトキシタンクスチル、ジ-*n*-ブトキシマンガン、ジイソプロポキシコバルト、ジエトキシニッケル、ジ-*n*-ブトキシニッケル、トリエトキシランタン、ジエトキシバリウム、トリエトキシイットリウム、ジエトキシ銅、ジ-*n*-ブトキシ銅、ベンタエトキシニオブ、ベンタ-*n*-ブトキシニオブ、ベンタエトキシタンタル、ベンタ-*n*-ブトキシタンタル、トリエトキシインジウム、トリー-*n*-ブトキシンジウム、テトラエトキシスズ、テトラ-*n*-ブトキシスズ、トリエトキシ鉄、トリー-*n*-ブトキシ鉄等の金属アルコキシド類に代表される金属水酸基および/または金属アルコキシ基を含有する有機金属化合物及びこれらの誘導体、該誘導体の具体例としてはこれらの有機金属化合物の単独または混合物を(部分的に)加水分解および/または縮合反応することによって得られる(部分)加水分解物、オリゴマー、ポリマー等の縮合物;トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、(ポリオキシエチレン)ビス[ビス(2-クロロエチル)ホスフェート]等のリン酸エステル、メチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、ビス-2-エチルヘキシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート等の酸性リン酸エステル、トリメチルホスファイト等の亜リン酸エステル、ジメチルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸等のチオリン酸エステル等の有機リン化合物;分子中に少なくとも1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニオ基等のアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、エポキシ基等の前記した原子団を含有するオルガノポリシロキサン類;ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸(ナトリウム)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコールモノラウレート、グリセロールモノステアレート等のノニオン性界面活性剤;ラウリルジメチルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルベタイン、ステアリルアミンアセテート等の両性界面活性剤等、前記した原子団を有する各種界面活性剤;アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、アクリルアミド-メタクリル酸メチル共重合体等の(メタ)アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリエステル系ポリマー等前記した原子団を少なくとも1種含有するポリマー等が例示される。

【0040】また、亜鉛イオンに多座配位することによってキレート化合物を形成するいわゆるキレート剤(多

12

座配位子)としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等のβ-ジケトン類、エチレンジアミン、ジメチルグリオキシム、ベンジルジオキシム、シクロヘキサン1,2-ジオキシム、ジチゾン、オキシン、グリシン、グリコール酸、シュウ酸、カテコール、ジビリジル、1,10-フェナントロリン、 α -ヒドロキシプロピオン酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレングリコール等が例示される。

【0041】前記したごとく、添加剤の種類、添加量によって、得られる酸化亜鉛微粒子の1次粒子の大きさ、形状、1次粒子の分散状態や高次構造、表面極性、表面組成等が大きく異なる。例えば、該添加剤と酸化亜鉛微粒子の複合体微粒子や1次粒子の形状および/または高次構造に於いてユニークな酸化亜鉛微粒子が得られることがある。後者の具体例として、カルボキシル基、アミド基等の前記した原子団を有するポリマーを添加剤として使用すると酸化亜鉛微粒子が該ポリマー中に分散含有された複合体微粒子が得られる。この場合、ポリマーの種類、前記した原子団の含有量、分子量および添加量等を選択することによって、酸化亜鉛微粒子が表面層に局在化した複合体微粒子や中空形状の複合体微粒子等ユニークな構造的特徴を有する微粒子を得ることも可能である。また、例えば、メトキシポリ(オキシエチレン)モノグリコール酸等のように親水性主鎖を有する化合物を添加剤として使用すると1次粒子の大きさ、形状が揃ったしかも水等の極性溶媒に対して1次粒子の分散性に優れる酸化亜鉛微粒子が得られ、一方、アルキルトリアルコキシラン、オクタデシルアミン等のように疎水性または親油性の高い主鎖を有する化合物を添加剤として使用すると、1次粒子の大きさ、形状が揃ったしかもトルエン等の低極性溶媒または無極性溶媒に対して1次粒子の分散性に優れる酸化亜鉛微粒子が得られる。

【0042】上述した添加剤の添加量は、特に限定されないが、通常、添加剤の、酸化亜鉛微粒子分散体中に含まれる酸化亜鉛に対する重量比で表して、0.1%以上30%以下が好ましい。0.1%未満では添加剤の添加効果が実質的にみられず、一方30%を越えると酸化亜鉛が得られない場合がある。

【0043】また、添加剤は、単独もしくは混合して使用することができ、添加する方法は特に限定されず、添加剤の種類、添加時期等に応じて適宜選択すればよい。例えば加熱中に添加する場合、添加剤を直接あるいは、アルコールをはじめとする任意の溶媒に溶解および/または希釈したものを添加する方法が例示されるが、後者の方法が反応系内に添加剤が速やかに拡散し易く、添加効果が十分発揮され易い点で好ましい。

【0044】次に上述した本発明に於いて、特に1次粒子の平均粒子径が0.005~0.1μmの範囲で制御された酸化亜鉛微粒子を得るための好ましい態様につい

て、前記の製造条件のなかで、特に以下に示す(I)～(IV)の条件が挙げられ、好ましくは(I)～(V)のうちの2つ又は3つの条件、さらに好ましくは(I)～(IV)を全て満足する条件で行うことである。

【0045】(I) 亜鉛又はその化合物としては、前記亜鉛又はその化合物の内、酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を主成分とするもの、特に好ましくは、酸化亜鉛および/または水酸化亜鉛を主成分とするものである。

【0046】この理由としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酢酸亜鉛は、加熱過程に於ける酸化亜鉛微粒子生成反応を阻害するような不純物を実質的に含まないために、0.005～0.1μmという微細な領域で粒子径を厳密に制御することが容易である為であり、中でも酸化亜鉛、水酸化亜鉛は安価に入手できるばかりかカルボキシル基含有化合物の種類を任意に選択できることに加えて、これらの原料を用いることにより上記した粒子径範囲の微粒子が特に得られ易い為である。

【0047】(II) カルボキシル基含有化合物として、前記カルボキシル基含有化合物が常圧に於ける沸点が200℃以下の飽和脂肪酸であることである。

【0048】具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が好ましい。その理由は、混合物の調製過程から加熱する過程において反応系内に於けるカルボキシル基の含有量を制御し易く、従って1次粒子径を微細な領域で厳密に制御し易いからである。さらに、該飽和脂肪酸を、前記カルボキシル基含有化合物総量に占める割合で、80モル%以上の範囲で使用することが好ましい。

【0049】またカルボキシル基含有化合物の含有量は特に前記した範囲内であればさらに限定されることはないが、混合物(n)に於ける、カルボキシル基含有化合物の含有量が、酸化亜鉛に於けるZn原子に対するモル比で表して2.2～10倍モルの範囲が、2次凝集の抑制された分散性に優れる微粒子が得られる点で特に好ましい。

【0050】(III) 混合物(m)の調製法としては、前記亜鉛又はその化合物とカルボキシル基含有化合物とを混合して得られた混合物(n)を、100℃以上、好ましくは100℃以上300℃以下の温度に維持されたアルコール含有溶液に連続的又は間欠的に滴下することである。

【0051】この場合、混合物(n)が液状であることが好ましく、更に亜鉛又はその化合物とカルボキシル基含有化合物とが相溶あるいはこれらとの相溶性の高い溶媒に溶解していることが望ましい。そのために使用する溶媒としては、後述する亜鉛又はその化合物及びカルボキシル基含有化合物を室温から100℃程度までの加熱により容易に溶解することができ、しかもアルコール性

溶媒とも相溶性の高い点で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類が好ましい。ここでいうアルコール類とは、前記したアルコールを全て包含する。

【0052】(i) 混合物(m)の加熱温度は、100℃以上300℃以下で行うことである。

【0053】さらに、1次粒子の平均粒子径が0.005～0.1μmの範囲の酸化亜鉛微粒子に於いて、1次粒子の粒子径、形状を更に均一に制御する、親水性/疎水性等の表面状態を制御する、分散・凝集状態を制御する等の為の有効な方法について以下に述べる。1次粒子の平均粒子径が0.005～0.1μmの範囲の酸化亜鉛微粒子の好ましい製法においても、前記した添加剤を前記したと同様にして使用することによって、1次粒子の形状、1次粒子の分散状態や高次構造、表面極性等の制御された酸化亜鉛微粒子および該微粒子が分散含有される複合体微粒子を得ることが出来る。また1次粒子の粒子径分布が揃っており、実質的に平均粒子径が前記の範囲であり、しかも種々の溶媒に対する分散性に優れる酸化亜鉛微粒子を得る場合には、原料として用いる亜鉛又はその化合物を、酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とし、塩基性炭酸亜鉛及び/又は常圧に於ける沸点が加熱温度よりも高いカルボキシル基含有化合物の亜鉛塩を副成分として含有したものを使用する方法が好ましく用いられる。該副成分の主成分に対する割合は、通常該成分中の亜鉛の原子比で0.01%以上20%以下である。該割合が0.01%未満では副成分の併用効果が不十分であり、一方20%を超えると酸化亜鉛が得られない場合がある。

【0054】1次粒子の形状、粒子径分布の揃った、しかも1次粒子の分散性に優れる酸化亜鉛微粒子を得る別法として、加熱処理過程に於いて、炭酸イオンおよび/又はCO₂を共存させる方法も有効である。例えば、加熱処理過程に於ける酸化亜鉛生成反応に先立ちおよび/又は該反応中に、二酸化炭素ガスを混合物(m)中に間欠または連続的に供給する、尿素、炭酸(水素)アンモニウム等の如く加熱条件下で二酸化炭素または炭酸イオンを生成する様な化合物を添加する方法等が例示される。

【0055】本発明の製法のうち、特に上述した製造条件に従えば、1次粒子の平均粒子径が0.005～0.1μmの範囲で、粒子形状、表面状態、分散・凝集状態等の制御された、酸化亜鉛濃度が1～80重量%の範囲で、アルコール及び/又は前記エステル化合物及び/又は有機溶媒を溶媒とする酸化亜鉛微粒子の分散体が得られる。

【0056】本発明で得られる酸化亜鉛微粒子の分散体は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、酸化亜鉛微粒子粉体、酸化亜鉛微粒子を含有する塗料、溶媒置換による他の溶媒に酸化亜鉛微粒子が分散した分

散体等に容易に転換する事ができる。

【0057】本発明で得られた酸化亜鉛微粒子の粉体を得る方法としては、分散体を濾過、遠心分離、溶媒蒸発など通常行なわれている方法に付すことによって微粒子を分離した後、乾燥する又は必要に応じて焼成する方法が採用し得る。中でも、必要に応じて分散体の濃縮操作を行った後、真空瞬間蒸発装置を用いる溶媒蒸発法による粉体化方法は、乾燥過程で起こりがちな微粒子の2次凝集が抑制される方法であるため分散性に優れる酸化亜鉛微粒子の粉体化方法として好ましい。

【0058】本発明で得られた酸化亜鉛微粒子を含有する分散体とは異なる溶媒に酸化亜鉛微粒子が分散した分散体を得る方法としては、上述した方法に従って粉体化した後得られた粉体を水等の置換したい溶媒に混合した後、ボールミル、サンドミル、超音波モジナイザーなどの機械的エネルギーにより分散させる公知の方法あるいは分散体を加熱により分散体中の溶媒の一部又は全部を蒸発・留去しつつ、置換したい溶媒を混合するいわゆる加熱溶媒置換法等が採用し得る。分散体を構成する溶媒成分としては、特に限定されず、アルコール類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤、水、鉛物油、植物油、ワックス油、シリコーン油等が例示され、使用目的に応じて適宜選択すればよい。

【0059】本発明で得られた酸化亜鉛微粒子を含有する塗料を得る方法としては、分散体にバインダー溶液を直接添加混合する方法や上述した方法に従って粉体化した後得られた粉体をバインダー溶液に添加混合させる等の従来公知の方法がすべて採用し得る。バインダー溶液のバインダー成分としては特に限定されず、例えば(メタ)アクリル系、シリコーン系、メラミン系、ウレタン系、アルキド系、フェノール系、エポキシ系、ポリエステル系等の熱可塑性もしくは熱硬化性合成樹脂、エチレン-1-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、ステレン-1-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-1-ブタジエンゴム等の合成ゴムもしくは天然ゴムなどの有機系バインダー；シリカゾル、アルカリ珪酸塩、シリコンアルコキシド、リン酸塩等の無機系バインダー等が使用できる。また、バインダー溶液の溶媒成分としては上記分散体の溶媒成分を使用し得、目的、バインダーの種類などに応じて適宜選択される。もちろん、塗料中に、その使用目的に応じて、顔料等添加剤を混合せしめてもよい。

【0060】例えば、前記塗料を紫外線吸収用途に使用する目的の場合、本発明の方法に従って1次粒子の平均粒子径が0.1μm以下好ましくは0.05μm以下の酸化亜鉛微粒子が分散した塗料を作成した後、該塗料を、例えば、フィルム、繊維、PC、アクリル等の樹脂板、ガラスなど紫外線を遮蔽したい基材に塗布・乾燥するなどにより、可視光域で実質的に透明でありながら紫

外線を有効に遮蔽する塗膜を形成することができる。

【0061】本発明で得られた酸化亜鉛微粒子が分散含有された繊維、フィルム、樹脂板等の高分子成型体を得る方法としては、これらのマトリックス成分を合成する過程及び/又は合成した後に、上述した方法に従って得られた酸化亜鉛微粒子の粉体あるいは分散体の形で添加混合することにより得られる。

【0062】例えば、ポリエステルフィルム中に含有させる場合には、ポリエステルの重合反応の際に、ポリエステルの1原料であるグリコール成分に酸化亜鉛微粒子が分散した分散体を共存させることにより、該微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、シート、フィルム、繊維等に成型する方法、あるいは、予め合成されたポリエステルペレットに、酸化亜鉛微粒子粉体をマスター・バッチによって分散含有させた後に、所望の形状に成型する方法などが例示される。

【0063】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0064】得られた酸化亜鉛微粒子分散体について、含有される微粒子の結晶性、粒子形状、1次粒子径、分散・凝集状態、微粒子濃度、組成等の物性又は物性値は以下の方法により分析、評価した。分析、評価に先だって粉末化する必要のある場合は、以下の方法に従って、粉末化した後、得られた粉末を測定試料とした。

【0065】また、粉体化したものについては、そのまますべての分析に供した。

【0066】(粉末試料の作製法) 得られた分散体中の微粒子を遠心分離操作によって分離した後、80℃にて真空乾燥し、揮発成分を完全に除去して微粒子の粉末を得、これを粉末試料とした。

【0067】(結晶性) 粉末X線回折測定により評価した。

【0068】(粒子形状) 1万倍の走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により判定した。

【0069】(1次粒子径) 1万倍の走査型電子顕微鏡像又は透過型電子顕微鏡像の任意の粒子100個の粒子径を実測して、下記の式より求めた。走査型電子顕微鏡像の場合、測定に先だって貴金属合金の蒸着処理を行うが、蒸着層の厚みの分だけ、得られる粒子径の値は、透過型電子顕微鏡像のそれに比べて、大きくなるので補正した後の値で示した。

【0070】

【数1】

17

$$\text{平均粒子径 } d = \left(\sum_{i=1}^n D_i \right) / n$$

d : 数平均粒子径

D_i : 各々の粒子の粒子径

n : 粒子数

【0071】(分散・凝集状態)光学顕微鏡及び遠心沈降式粒度分布測定装置により評価した。評価基準は、以下のとおりである。

【0072】

A: 1次粒子が分散、 B: 一部凝集、 C: 凝集
(分散体中の微粒子濃度) 分散体の一部を100℃に於て溶媒等の揮発成分を完全に除去し得るまで真空乾燥することにより乾燥粉末を得、得られた粉末の懸濁体に対する重量分率を求め、この値を分散体中の微粒子濃度とした。

【0073】(分散体中の溶媒組成) 分散体中の溶媒を遠心分離操作により分離し、マススペクトル法及びガスクロマトグラフ法により同定及び定量した。

【0074】(微粒子組成) 粉末試料を、元素分析、イオンクロマト法、赤外吸収スペクトル、NMR、蛍光X線分析、原子吸光分析及び重量分析等を総合して求めた。

【0075】実施例1

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.2kgを、メタノール2.0kg及びイオン交換水2.0kgの混合溶媒に溶解した後、酢酸亜鉛2水和物1.08kgを添加混合した後、攪拌しながら60℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A1)を得た。

【0076】次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20Lのガラス製反応器に、ベンジルアルコール12kgを仕込み、内温を150℃まで加熱昇温し保持した。これに、60℃に保持された亜鉛含有溶液(A1)6.28kgを、定量ポンプにより30分かけて滴下した。ボトムの温度は150℃から138℃まで変化した。滴下終了後、内温を200℃まで昇温し、該温度で5時間保持することにより、白色状の分散体(D1)5.80kgを得た。分散体(D1)は、1次粒子径が40~90nmであり結晶性の酸化亜鉛微粒子がかなり2次凝集した状態で、ベンジルアルコールを主溶媒とする溶媒中に分散した分散体であった。分散体(D1)の組成を分析した結果、酸化亜鉛微粒子濃度は7.0重量%、溶媒成分として、ベンジルアルコールが61.4重量%、ベンジルアルコールの酢酸エステルが31.6重量%であった。分散体(D1)及び該分散体に含有される酸化亜鉛微粒子の物性又は物性値を表2に示す。

【0077】実施例2

10

18

実施例1で用いたと同じガラス性反応器中で、市販の酸化亜鉛粉末0.3kgを、酢酸1.5kgとイオン交換水1.5kgの混合溶媒に添加混合した後攪拌しながら80℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A2)を得た。

【0078】次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、内温を150℃まで加熱昇温し保持した。これに、80℃に保持された亜鉛含有溶液(A2)3.3kgを、定量ポンプにより30分かけて滴下した。ボトムの温度は150℃から128℃まで変化した。滴下終了後、内温を昇温し、160℃に達した時点で、ラウリン酸0.015kgを2-ブトキシエタノールに溶解した溶液0.15kgを添加混合し、さらに170℃に達した後、該温度で4時間保持することにより、乳白色状の分散体(D2)9.9kgを得た。

【0079】分散体(D2)は、1次粒子径が20nmと均一な大きさであり結晶性の酸化亜鉛微粒子がほぼ単分散した分散体であった。分散体(D2)及び該分散体に含有される酸化亜鉛微粒子の物性又は物性値を表2に示す。

【0080】実施例3

原料の種類、原料の使用量、添加剤等の反応条件を表1に示す如く変えた以外は実施例2と同様にして、酸化亜鉛微粒子分散体を得た。得られた分散体より、エバボレーターを用いて減圧下、温度120℃の条件下で、該分散体中の溶媒の一部を留去させることにより濃縮した後、2-ブトキシエタノールを用いて濃度調製を行うことにより、酸化亜鉛微粒子を10重量%含有する分散体(D3)を得た。分散体(D3)及び該分散体に含有される酸化亜鉛微粒子の物性又は物性値を表2に示す。

【0081】実施例4

原料の種類、原料の使用量、添加剤等反応条件を表1に示す如く変えた以外は実施例2と同様にして、酸化亜鉛微粒子分散体を得た。得られた分散体より、エバボレーターを用いて減圧下、温度120℃の条件下で、該分散体中の溶媒の一部を留去させることにより濃縮した後、2-ブトキシエタノールを用いて濃度調製を行うことにより、酸化亜鉛微粒子を2.5重量%含有する分散体(D4)を得た。分散体(D4)及び該分散体に含有される酸化亜鉛微粒子の物性又は物性値を表2に示す。

【0082】実施例5

原料の種類、原料の使用量等の反応条件を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にして、酸化亜鉛微粒子分散体(D5)を得た。分散体(D5)及び該分散体に含有される酸化亜鉛微粒子の物性又は物性値を表2に示す。

【0083】

50 【表1】

実施例番号	亜鉛含有溶液				アルコール含有溶液		加熱処理温度(℃)
	亜鉛含有化合物	カルボキシル基含有化合物	溶媒	溶解温度(℃)	アルコールの種類	添加剤	
1	酢酸亜鉛 2水和物 (1.08)	酢酸 (1.2)	水 (2.0) メタノール (2.0)	60	ペンジルアルコール (12)	-	200
2	酸化亜鉛 (0.3)	酢酸 (1.5)	水 (1.5)	80	2-ブトキシエタノール (12)	ラウリン酸 (0.015)	170
3	水酸化亜鉛 (0.36)	酢酸 (4.0)	水 (1.6)	80	2-ブトキシエタノール (12)	ラウリルアミン (0.033)	174
4	水酸化亜鉛 (0.36)	酢酸 (4.0)	水 (1.5)	80	2-ブトキシエタノール (12)	ソフタノールM70 (0.067)	170
5	塩基性炭酸亜鉛 ^① (0.020)	酢酸 (1.5)	水 (1.5)	80	2-ブトキシエタノール (12)	-	174

* 1) 酸化亜鉛含有量: 74 wt%

注) 表中の括弧内は、重量部を表わす。

【0084】

【表2】

実施 例 番号	微粒子物性				分散体組成(重量%)		
	結晶性	粒子形状	1次粒子の 平均粒子径 (nm)	分散 凝聚状態	酸化亜鉛 微粒子	アルコール 性溶媒	エスチル 化合物
1	結晶	粒状	70	C	7.0	61.4	31.6
2	↑	粒状	20	A	3.0	82.0	14.9
3	↑	粒状	30	B	10.0	41.0	49.0
4	↑	粒状	20	B	25.0	40.0	35.0
5	↑	粒状	15	A	4.2	76.1	19.7

【0085】実施例6

実施例2で得られた分散体(D2)を実施例3と同様にして濃縮することによって酸化亜鉛濃度20重量%の濃縮分散体(D6)を得、これをメタノールで酸化亜鉛濃度10重量%に希釈したものを粉体原料スラリー(S6)として以下の如き真空瞬間蒸発装置を用いた方法によって粉体化した。

【0086】内径が8mmで長さが9mのステンレス鋼製の長管は、これを覆っているジャケットに加圧水蒸気を通じる事によって200℃に加熱されており、その長管の一端(原料スラリーの供給口)から粉体原料スラリー(S6)を定量ポンプで10kg/hrの流量で連続的に送入した。長管の他端は、50Torrの一定の減圧度に維持されていて、粉体と蒸発した溶媒を分離するバッグフィルターに連結されており、そこで分離された酸化亜鉛微粒子の粉体(P6)は、同じ50Torrの減圧度である粉体捕集室で捕集された。

【0087】得られた粉体(P6)は、トルエン等の芳香族炭化水素、MEK等のケトン類、酢酸ブチル等のエスチル類、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等の有機溶剤に、容易に1次粒子の状態で分散するものであった。

【0088】実施例7

実施例2に於けるラウリン酸の代わりに、メタクリル酸メチル(MMA) - アクリル酸(AA)共重合体(MMA/AA=9/1wt/wt, 重量平均分子量7,500; 以後、MMA-AAポリマーと略記する)0.053kgを含有する2-ブトキシエタノール溶液0.5kgを添加した以外は、実施例2と同様に一連の操作を行い、平均粒子径1.2μmの球状微粒子を3.4重量%含む分散体(D7)10.5kgを得た。次に、分散体

(D7)より遠心分離操作によって溶媒を除去した後、

乾燥することによって、球状微粒子粉末(P7)0.34kgを得た。球状微粒子粉末(P7)は、酸化亜鉛が88重量%の割合で含有された酸化亜鉛微粒子とMMA-AAポリマーの複合体組成であり、しかも粒子径20nmの酸化亜鉛微粒子が外殻層に局在化して分散してなる微粒子であることが、透過型電子顕微鏡観察、熱重量分析およびX線回折測定等により、確認された。また、球状微粒子粉末(P7)は、分散性に優れ、紫外線を有效地に吸収する微粒子であることが、確認された。従つて、球状微粒子粉末(P7)は、各種プラスチックフィルム、樹脂板等の成形体、ガラス等に紫外線遮蔽能を付与する、コーティング塗料用原料、あるいは添加剤として有用な紫外線遮蔽フィラーである。

【0089】比較例1

実施例1と同様にして亜鉛含有溶液(A1)を調製した後、実施例1に於けるベンジルアルコールの代わりにオルソキシレンを使用した以外は、同様にして、酸化亜鉛前駆体含有溶液を加熱されたオルソキシレンに滴下し、さらに140℃で2時間加熱保持することにより懸濁体を得た。該懸濁体中に含有される微粒子はX線回折測定の結果、酸化亜鉛微粒子ではなかった。

【0090】比較例2

実施例2と同様にして亜鉛含有溶液(A2)を調製した後、実施例2に於ける2-ブトキシエタノールの代わりにエチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテートを使用した以外は、同様にして、酸化亜鉛前駆体含有溶液を加熱されたエチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテートに滴下し、さらに170℃で2時間加熱保持することにより懸濁体を得た。該懸濁体中に含有される微粒子はX線回折測定の結果、酸化亜鉛微粒子ではなかった。

【0091】参考例1

実施例2で得られた分散体(D2)を実施例3と同様に濃縮しさらにトルエンで濃度調製することによって酸化亜鉛微粒子濃度10重量%の分散体(D2-2)を得た。分散体(D2-2)を用いて以下の組成よりなる塗料を調製した。

【0092】

塗料組成： 分散体(D2-2) 100重量部
アロセット5247 200重量部
(株)日本触媒製、固形分45重量%)
トルエン 100重量部
該塗料をバーコーターを用いてガラス板、ポリエスチルフィルム、アクリル板等の各基材に塗布し、乾燥することにより塗膜を得た。いずれの基材に塗布した場合でも、得られた塗膜は可視域に於ける光透過性に優れながら*

10

* ら紫外線を有効にカットするものであった。ガラス板の場合について、該塗膜(厚み11μm)の形成されたガラス板の分光透過率を測定した結果を表3に示す。

【0093】参考比較例1

参考例1に於いて、分散体(D2)の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子(1次粒子の平均粒子径: 0.04μm)を用いる以外は、参考例1と同様にして酸化亜鉛濃度10重量%の塗料を作製し、ガラス板上に塗膜(厚み10μm)を形成した。該塗膜は、参考例1で得られた塗膜に比べて透明性が低く、しかも紫外線カット率の低いものであった。該塗膜の形成されたガラス板の分光透過率を表3に示す。

【0094】

【表3】

	可視光透過率 (波長500nm)	紫外線透過率 (波長360nm)
参考例1で得られた 塗膜の形成されたガラス板	80	2
参考比較例1で得られた 塗膜の形成されたガラス板	73	10
ガラス板	90	86

【0095】参考例2

参考例1と同様にして分散体(D2-2)を得た後、分散体(D2-2)を用いて以下の組成よりなる塗料を調製した。

【0096】

塗料組成： 分散体(D2-2) 100重量部
シリカゾル 120重量部
(触媒化成工業(株)製、OSCAL1432)
イソブロピルアルコール 100重量部
該塗料をバーコーターを用いてガラス板に塗布、乾燥しさらにすることにより塗膜を得た。得られた塗膜は、可視光域に於ける透過性に優れながら紫外線を有効に吸収する、耐擦傷性に優れる膜であった。

【0097】参考例3

実施例6で得られた粉体(P6)10重量部とポリカーボネート樹脂ペレット500重量部を混合し溶融混練りすることにより、酸化亜鉛微粒子が2重量%均一に分散した溶融物を得、引き続き押し出し成形することによって、厚み2mmのポリカーボネート板ポリカーボネート板(A)を得た。得られたポリカーボネート板(A)は、可視域に於ける光透過性に優れながら、しかも紫外線を有効にカットするものであった。

【0098】参考例4

実施例2で得られた分散体(D2)から分散体(D2)中に含まれる溶媒を遠心分離操作によって除去した。得

30

られた若干量の溶媒分を含む酸化亜鉛微粒子を、メタクリル酸メチル(以後、MMAと略記する)に分散させ、再度遠心分離した。この操作を数回繰り返した後、酸化亜鉛微粒子をMMAに分散させることによって、酸化亜鉛微粒子が20重量%含まれるMMA分散物50重量部を得た。

【0099】次に該MMA分散物50重量部に重合開始剤V-65を0.4重量部添加した後、ボバール(クラレ社製、PVA205)を5重量%含む水溶液200重量部に添加混合し5分間かくはんした後、ディスパーサーによって酸化亜鉛微粒子含有MMAを分散質とする懸濁体を得た。

40

【0100】該懸濁体を、攪拌機、還流冷却器、温度計を備えたガラス製容器に仕込み、かくはんしながら、液温を70℃に昇温し30分保持した後、徐々に昇温しながら最終的に95℃以上で3時間保持することによって、MMAの重合反応を行わせ、酸化亜鉛微粒子含有ポリメタクリル酸メチル(以後、PMMAと略記する)粒子の水懸濁体を得た。該懸濁体より、遠心分離、水洗を数回繰り返した後、60℃で乾燥することにより、酸化亜鉛微粒子含有PMMA粒子を得た。該粒子は、分析した結果、酸化亜鉛を18重量%含み、酸化亜鉛微粒子がPMMA中に均一に分散した粒子径が10~70μmの複合粒子であった。該粒子は、紫外線を有効にカットするものであり、例えば化粧品用フィラーとして有用である。

る。

【0101】参考例5

実施例6で得られた粉体(P6)10重量部とポリエスチル樹脂ペレット100重量部を混合し溶融混練りすることにより酸化亜鉛微粒子が5重量%均一に分散したポリエスチル組成物を得、押し出し成形によってシート状に成形した後、さらに延伸することによって厚み50μmのポリエスチルフィルムを得た。該フィルムは、酸化亜鉛微粒子が均一に高分散したフィルムであり、紫外線を有効にカットする実質的に透明なフィルムであった。

【0102】また、同様にして酸化亜鉛微粒子が5重量%含有されたポリエスチル組成物を得た後、溶融紡糸することによって、ポリエスチル繊維を得た。該繊維は、酸化亜鉛微粒子が均一に高分散した繊維であり、紫外線を有効にカットする繊維であった。

【0103】参考例6

実施例5で得られた分散体(D5)より分散体(D2)中に含まれる溶媒を遠心分離操作によって除去した。得られた若干量の溶媒分を含む酸化亜鉛微粒子をイオン交換水に分散させ、再度遠心分離した。この操作を数回繰り返した後、酸化亜鉛微粒子をイオン交換水に分散させることによって、酸化亜鉛微粒子が20重量%含まれる分散体(D5-2)50重量部を得た。

【0104】該分散体(D5-2)、アクリルエマルジョン((株)日本触媒製アクリセット ES-285E)をバインダー樹脂として混合することにより塗料を調製し、該塗料にポリエスチル繊維を浸せき、乾燥することによって、酸化亜鉛微粒子目付け量0.5g/m²のポリエスチル繊維を得た。該繊維は、耐光性の改善された繊維であった。

【0105】

10

20

30

【発明の効果】本発明の製法は、使用する原料の種類及び組成、混合物の調製法、アルコールの種類、加熱条件及び必要に応じて添加される添加剤の種類及び添加量等を特定するにより、(1)1次粒子の大きさや形状、1次粒子の分散・凝集状態及び表面状態等のモルフォルジーを自在に制御でき、(2)極めて簡易なプロセスから構成され、(3)よって経済性に優れ、(4)多様な用途に於て要求されるそれぞれの性能に応じて、好ましいモルフォルジー、製品形態を有する酸化亜鉛微粒子を安価に製造することができるという効果を奏するものである。

【0106】さらに本発明の製法により製造された1次粒子径が0.005~0.1μmの範囲の酸化亜鉛微粒子は、各種溶媒に対し分散性に優れ極めて微細な領域で粒子径が制御された透明紫外線吸収剤として、安価に提供できることが可能になった。また本発明の製法により製造された酸化亜鉛微粒子を紫外線吸収剤として、それ自体を用いるか又は化粧品、塗料、フィルム、繊維、透明樹脂板、ガラス等に含有もしくはこれらに表面処理して用いるときには、可視域に於ける光透過性に優れしかも毒性がなく、耐候性、耐光性、耐熱性及び持続性に優れた紫外線吸収能を示すという従来になかった効果を奏するものである。

【0107】また、本発明の製法により製造された酸化亜鉛微粒子は粒子径、粒子形状、凝集状態、表面状態等が高度に制御されているため、電子写真製版の感光体として含有すれば、該感光体は従来の酸化亜鉛微粒子ではなし得なかった優れた感光体特性を示し、使用する酸化亜鉛微粒子に後処理を施すことなく、安価なプロセスで電子写真製版の感光体を提供できるという効果を奏するものである。